

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

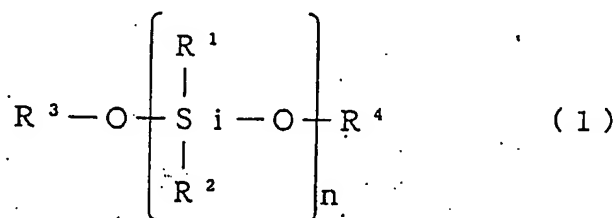


(51) 国際特許分類7 C08L 69/00, C08K 5/42, 5/3492, 5/3472, 5/5399, 5/23	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46299 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00681 (22) 国際出願日 2000年2月8日(08.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/30030 1999年2月8日(08.02.99) JP 特願平11/329939 1999年11月19日(19.11.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西原 一(NISHIHARA, Hajime)[JP/JP] 〒235-0024 神奈川県横浜市磯子区森が丘1-25-8 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル 3階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 DE, JP, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: AROMATIC POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物 <div style="text-align: center;"> $R^3 - O - \left[\begin{array}{c} R^1 \\ \\ Si \\ \\ R^2 \end{array} - O \right]_n - R^4 \quad (1)$ </div> (57) Abstract An aromatic polycarbonate resin composition, characterized by comprising (A) a resin component selected from among aromatic polycarbonates and mixtures thereof with other organic polymer resins which have aromatic polycarbonate contents of 50 wt. % or above, and (B) a linear or cyclic aromatic silicone component which contains a monomer or polymer represented by general formula (1) or a mixture of both and whose aromatic group content is 5 to 100 % by mole based on the total amount of R ¹ to R ⁴ .		

(57)要約

(A) 芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物とから選ばれ、該樹脂混合物の芳香族ポリカーボネート含量が50重量%以上である樹脂成分と、(B) 直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物とを含み、該芳香族基含有シリコン化合物(B)は下記式

(1) :



で表される単量体、重合体またはそれらの混合物を包含し、該(B)成分中の該芳香族基の量が、 $R^1 \sim R^4$ の全モル量に対して5~100モル%であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物

技術分野

本発明は芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、（Ａ）芳香族ポリカーボネート又は芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも１種の有機重合体樹脂との樹脂混合物と、（Ｂ）直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物とを含み、該（Ｂ）成分が芳香族基を特定の量含有することを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、卓越した難燃性を有するのみならず、優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性（成形品の品質安定性）を併せ持つ。更に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を成形すると、機械的特性、耐光性、及び外観に優れた成形品を得ることができる。

従来技術

ポリカーボネートは、軽量で、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、ＯＡ機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、高度な難燃化技術が開発されてきているが、それと共に、更に、環境上の問題や樹脂成形品の機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。

また、有機ケイ素化合物を樹脂用の難燃剤として用いる技術も知られている。例えば、日本国特開昭 63-41565 号公報には炭化水素、シリコン及びホウ酸亜鉛からなる煙抑制剤が開示されており、米国特許第 4,497,925 号公報、米国特許第 4,387,176 号公報にはジメチルシリコンを含有する難燃性樹脂組成物が開示されている。上記公報に記載されているシリコンは、いずれも芳香族基の含有量が非常に低い（5 モル%未満）ものである。この芳香族基の含有量が低いシリコンを含む難燃剤を芳香族基含有樹脂に配合して樹脂組成物とした場合には、上記シリコンが該樹脂との相溶性が低く樹脂と相分離してしまい、そのため樹脂組成物を成形した場合、得られる成形品の耐衝撃性等の機械的特性が低下するなどの問題があり、実用的使用において改良の余地があった。

日本国特開昭 63-162756 号公報には、芳香族ポリカーボネート、ポリオレフィン及びシリコン流体からなる摩耗性改良を目的とした樹脂組成物が開示されている。この公報に

記載されているシリコーンも、芳香族基の含有量が非常に低いものである。この公報に開示されている樹脂組成物も上記日本国特開昭63-41565号公報及び上記米国特許第4,497,925号公報、米国特許第4,387,176号公報と同様の問題があった。

また、日本国特開平10-139964号、日本国特開平11-140294号公報等には、分岐及び／又は架橋メチルフェニルシリコーンを含有する難燃性芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が開示されている。しかし、上記メチルフェニルシリコーンは分岐構造及び／又は架橋構造を有しているために芳香族ポリカーボネート系樹脂との相溶性が低く、そのため樹脂組成物中での分散性が悪いという問題があった。また、この公報に開示されている芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は難燃性が劣るなどの問題もあった。

拡散ポンプ用オイルまたは高温オイルバス用オイルとして用いられる分岐構造及び架橋構造を有さないメチルフェニルシリコーンも知られているが、現在まで、上記シリコーンを芳香族ポリカーボネートと組み合わせて、卓越した難燃性や機械的性質等を併せ持つポリカーボネート組成物を得たという報告はない。

一方で、ポリカーボネート以外の樹脂との組み合わせとして、ポリフェニレンエーテルとフェニルシロキサンとの組成物（日本国特開平5-70680号公報）が知られている。上記組成

物の難燃剤は直鎖状の芳香族基含有ポリオルガノシロキサンであるが、樹脂としてポリフェニレンエーテルを用いているものであり、衝撃強度、耐光性に劣り、ポリカーボネートの問題を解決する技術を開示するものではない。

発明の概要

このような状況下、本発明者は、上記のような問題点のない、卓越した難燃性を有するのみならず、優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性（成形品の品質安定性）を有し且つ機械的特性、耐光性及び外観に優れる成形品の製造に有利に用いることができるポリカーボネート系樹脂組成物を開発すべく鋭意検討した。その結果、特定の構造を有する直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物であって、芳香族基を特定の量で含有するシリコン化合物が、驚くべきことに芳香族ポリカーボネートの難燃性を飛躍的に向上させることが可能であるのみならず、難燃性以外の前記物性をも向上させることが可能であることを見出した。この知見に基づき本発明を完成した。

従って、本発明の主要な目的は、卓越した難燃性を有するのみならず、優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性（成形品の品質安定性）を有し且つ機械的特性、耐光性及び外観に優れる成形品の製造に有利に用いることができる芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、

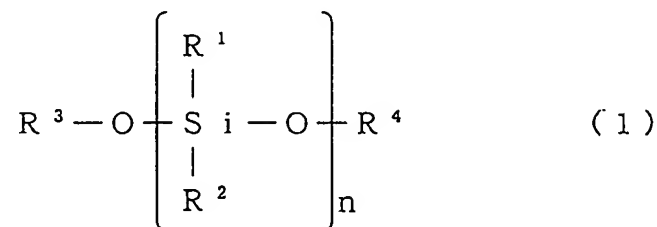
以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、(A) 芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物から選ばれ、該樹脂混合物の芳香族ポリカーボネート含量が50重量%以上である樹脂成分100重量部と、

(B) 直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物0.1～100重量部、
とを含み、

該芳香族基含有シリコン化合物(B)は下記式(1)：



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子あるいは1価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表わし；

R^3 及び R^4 は各々独立して水素原子あるいは1価または2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表す場合、 R^3 及び R^4 は同時に2価であり、かつ、互いに結合

して環を形成し；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つは C_6

— C_{20} の芳香族基を表わし、該芳香族基は R^1 、

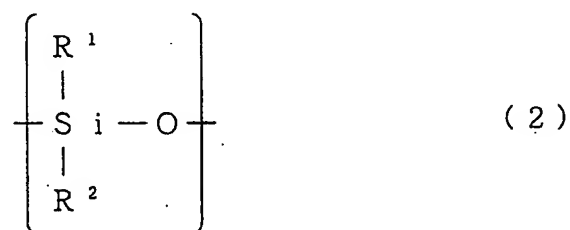
R^2 、 R^3 または R^4 の上記定義による価数を有

し；そして

n は、数平均 n 値で表して1以上である。）

で表される単量体、重合体またはそれらの混合物を包含し、

該（B）成分としての上記重合体は、下記式（2）：



（式中、 R^1 及び R^2 は各々式（1）におい

て定義した通りである。）

で表わされる複数の繰り返し単位を含有し、該繰り返し単位は同じでも異なってもよく、従って該（B）成分としての上記重合体は単独重合体または共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体または交互共重合体であり、

該（B）成分中の該芳香族基の量が、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して5～100モル%である、

ことを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が提供

される。

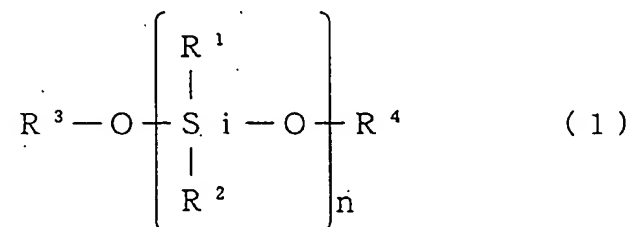
次に、本発明の理解を容易にするために、まず、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (A) 芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物から選ばれ、該樹脂混合物の芳香族ポリカーボネート含量が50重量%以上である樹脂成分100重量部と、

(B) 直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物、
1～100重量部、

とを含み、

該芳香族基含有シリコン化合物 (B) は下記式 (1) :



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子あるいは1価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表わし；

R^3 及び R^4 は各々独立して水素原子あるいは1価または2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表す場合、 R^3 及

び R^4 は同時に 2 価であり、かつ、互いに結合して環を形成し；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 つは C_6

— C_{20} の芳香族基を表わし、該芳香族基は R^1 、

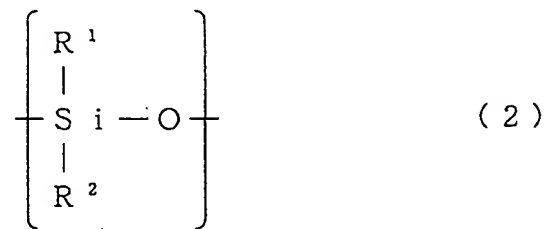
R^2 、 R^3 または R^4 の上記定義による価数を有

し；そして

n は、数平均 n 値で表して 1 以上である。）

で表される単量体、重合体またはそれらの混合物を包含し、

該 (B) 成分としての上記重合体は、下記式 (2)：



(式中、 R^1 及び R^2 は各々式 (1) におい

て定義した通りである。)

で表わされる複数の繰返し単位を含有し、該繰返し単位は同じでも異なってもよく、従って該 (B) 成分としての上記重合体は単独重合体または共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体または交互共重合体であり、

該 (B) 成分中の該芳香族基の量が、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して 5 ~ 100 モル%である、

ことを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

2. (B)成分が、JIS-K2410に従い25℃で測定して100センチストークス以上の動粘度を示す前項1に記載の樹脂組成物。

3. (B)成分が、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して5モル%～50モル%未満含有するシリコン化合物と、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して50モル%以上含有するシリコン化合物との混合物である前項1または2に記載の樹脂組成物。

4. 更に(C)難燃剤0.001～100重量部を含有する前項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

5. 難燃剤(C)が金属塩系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ケイ素系難燃剤、無機系難燃剤及びフッ素系難燃剤から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である前項4に記載の樹脂組成物。

6. 該金属塩系難燃剤が有機硫黄化合物金属塩である前項5に記載の樹脂組成物。

7. 該有機硫黄化合物金属塩が有機スルホン酸金属塩である前項6に記載の樹脂組成物。

8. 該金属塩系難燃剤がスルホン酸金属塩含有芳香族有機重合体である前項5に記載の樹脂組成物。

9. 該窒素系難燃剤がトリアジン系化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、ホスファゼン系化合物及びジアゾ系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である前項5に記載の樹脂組成物。

10. 樹脂成分(A)が芳香族ポリカーボネートと、芳香族ビニル系重合体、オレフィン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体及びエポキシ系重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物である前項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、(A)芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物から選ばれ、該樹脂混合物の芳香族ポリカーボネート含量が50重量%以上

である樹脂成分100重量部と、(B)特定の量の芳香族基を含有する、直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物0.1～100重量部とを含んでなる。

上記(B)成分は、上記樹脂成分(A)に対する難燃剤として作用するのみならず、樹脂組成物に優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性(成形品の品質安定性)を与え、且つ、該樹脂組成物の成形品の機械的特性、耐光性及び外観を向上する作用を発揮する。

難燃剤としての作用については、(B)成分は、本発明の組成物、特にその成形体が燃焼しはじめると直ぐに、成形体表面にシリカ被膜を形成し樹脂成分(A)の難燃性を向上させる。

(B)成分は、樹脂成分(A)の難燃性を飛躍的に向上させることができる。この難燃性の向上の理由は次のように考えられる。

(B)成分は芳香族基を含有することにより、樹脂成分(A)との相溶性が向上し、(B)成分が樹脂成分(A)に微分散する結果、飛躍的に樹脂組成物の難燃性が向上する。更に、(B)成分は分岐構造及び架橋構造を有さない直鎖状又は環状の芳香族基含有シリコン化合物であることにより、本発明の樹脂組成物より得られた成形体が燃焼しはじめると、(B)成分の分子運動が活発化されて(B)成分と樹脂成分(A)との相溶性が向上するので、(B)成分が有するシロキサン基と樹脂成分(A)が有するカーボネート基との反応が促進される。これに

より、樹脂成分（A）の燃焼を抑制する。

また、（B）成分が有するケイ素原子は表面エネルギーの低い元素であるために、本発明の樹脂組成物から得られた成形体の表面に（B）成分が偏析する。これに加えて、（B）成分が分岐構造及び架橋構造を有さない直鎖状又は環状化合物であることにより、（B）成分の成形体表面への移動性が促進される。その結果、本発明の樹脂組成物より得られた成形体が燃焼しはじめると高濃度の（B）成分が表面に存在して卓越した難燃性が発現する。特に成形体表面から 50 \AA （オングストローム）（ 5 nm ）の深さまでの、ケイ素原子のX線光電子スペクトル法によって求めた平均濃度 C^1 （％）と、成形体全体のケイ素原子の蛍光X線法によって求めた平均濃度 C^2 （％）との比である C^1/C^2 が $2 \sim 100$ である場合は、その成形体は卓越した難燃性材料となる。

本発明において、樹脂成分（A）に用いる芳香族ポリカーボネート（以下、屢々「PC」と称す）は、含まれる2官能フェノール系化合物について1種類又は複数の異なった種類を用いることによって得られる芳香族ホモポリカーボネート及び芳香族コポリカーボネートのいずれでもよい。

PCの製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、2官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げ

ることができる。

上記2官能フェノール系化合物の例としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられ、特に、ビスフェノールAとして知られる2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。本発明において、前記したように、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

該PCは粘度平均分子量が1万～10万の範囲が好適である。PCの粘度平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

樹脂成分(A)として上記の樹脂混合物を用いる場合、樹脂混合物のPC含量は50重量%以上であり、好ましくは70重量%以上である。

PC以外の有機重合体樹脂の例としては、PC以外の熱可塑性樹脂、ゴム状重合体、及び熱硬化性樹脂等が挙げられるが、

その中でもPC以外の熱可塑性樹脂及びゴム状重合体が好ましく、PC以外の熱可塑性樹脂が特に好ましい。

上記のPC以外の熱可塑性樹脂は、PCと互いに均一分散し得るものであればとくに制限はない。例えば、芳香族ビニル系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、オレフィン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリエステル系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリメタクリレート系重合体及びエポキシ系重合体等を単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。これらのうち、芳香族ビニル系重合体、オレフィン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、及びエポキシ系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

(A) 成分としての樹脂混合物に用いることができる上記芳香族ビニル系樹脂は、ゴム変性芳香族ビニル系樹脂及び／又は非ゴム変性芳香族ビニル系樹脂であり、特にゴム変性芳香族ビニル系樹脂単独またはゴム変性芳香族ビニル系樹脂と非ゴム変性芳香族ビニル系樹脂からなることが好ましく、PCと互いに均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性芳香族ビニル系重合体は、芳香族ビニル系重合体よりなるマトリックス中に変性用ゴム成分が粒子状に分散してなる重合体を行い、変性用ゴム成分の存在下に、芳香族ビニル単量体及び所望により、これと共重合可能なビニル単量体を加えて得られる、

変性用ゴム成分にグラフト重合可能な単量体混合物を、公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の方法で変性用ゴム成分にグラフト重合することにより得られる。

このような重合体の例としては、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABS重合体（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AAS重合体（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES重合体（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。

ここで、前記変性用ゴム成分は、ガラス転移温度（ T_g ）が -30°C 以下であることが好ましく、 -30°C を越えると本発明の組成物より得られる成形体の耐衝撃性が低下する傾向にある。ガラス転移温度の測定は“Polymer Handbook”（edited by J. Brandrup, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1975)）に記載の示差走査熱量測定法（DSC）によって行うことができる。

このような変性用ゴム成分の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム、上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム（EPDM）、エチレン-オクテン共重合体ゴム等を挙

げることができる、ジエン系ゴムが特に好ましい。

上記の変性用ゴム成分の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

また、ゴム変性芳香族ビニル系重合体の成分として、所望により芳香族ビニル単量体に共重合可能な下記のような他の単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、芳香族ビニル単量体とのブレンド時の熔融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1～8のアルキル基を有するアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、本発明の樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。なお、芳香族ビニル単量体の少なくとも一部として α -メチルスチレンを用いることによっても耐熱性を高めることができる。

上記の変性用ゴム成分の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中に占める芳香族ビニル単量体と共重合可能な上記した他の単量体の含量は0～40重量%である。

ゴム変性芳香族ビニル系重合体における変性用ゴム成分は、

好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95～20重量%、更に好ましくは90～50重量%の範囲にある。この範囲内では、本発明の組成物より得られる成形体の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、ゴム変性芳香族ビニル系重合体のゴム平均粒子径は、0.1～5.0 μ mが好ましく、特に0.2～3.0 μ mが好適である。上記範囲内では、特に本発明の組成物より得られる成形体の耐衝撃性が向上する。

ゴム変性芳香族ビニル系重合体の分子量の尺度である重合体部分の還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトンを使用)は、0.30～0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40～0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性芳香族ビニル系樹脂の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

上記芳香族ビニル系重合体の中でも、特に耐熱性、耐油性が要求される場合は、結晶性のスチレン系重合体であるシンジオタクチックスチレン系重合体が好ましい。シンジオタクチックスチレン系重合体は、通常のアモルファスのアタクチックポリスチレンと比較して耐熱性、耐薬品性に優れる特徴を有してい

るものの、脆く、耐衝撃性に劣る欠点を有している。シンジオタクチック構造とは立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成されるポリマー主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有することを意味しており、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C -NMR法) により定量される。このようなスチレン系重合体は、ポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸) 及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を意味する。ポリ(アルキルスチレン) としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン) 等があり、ポリ(ハロゲン化スチレン) としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フロロスチレン) 等がある。また、ポリ(アルコキシスチレン) としてはポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン) 等がある。これらのうち特に好ましいものとして、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フロロスチレン)、さらにはスチレンとp-メチルスチレンの共重合体を挙げることが出来る。

上記芳香族ビニル系樹脂の中でも、耐衝撃性ポリスチレン(H

I P S)、A B S 重合体(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)が好ましい。上記H I P Sを用いる場合には、P Cとの相溶性の観点から、スチレン系共重合体を相溶化剤として用いることが好ましい。例えば、W O 9 5 - 3 5 3 4 6 号公報記載のスチレン系共重合体を相溶化剤として用いることが好ましい。

成分(A)としての樹脂混合物に用いることができる上記ポリフェニレンエーテル系樹脂(以下、屢々「P P E」と称す)としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるP P Eの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号公報に記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 875号公報、米国特許第3, 257, 357号公報、米国特許3, 257, 358号公報、特公昭52-17880号公報、及び特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。上記P P Eの還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60 dl/gの範囲にあること

がより好ましい。P P E の還元粘度 η_{sp}/c を上記の好ましい範囲にするための手段としては、上記 P P E の製造の際の触媒量の調整などの手段を挙げることができる。

(A) 成分としての樹脂混合物における P C 以外の有機重合体樹脂として用いることができる上記オレフィン系重合体としては、プロピレン系樹脂が好ましく、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂（ブロック、ランダムを含む）等が挙げられる。

上記オレフィン系重合体として特に好ましいのは、架橋性ゴム成分とオレフィン系重合体とを混合して得られる混合物を、例えば架橋剤、架橋助剤の存在下に熔融混練することによって動的に架橋処理することにより製造することができる、部分的または完全に架橋された熱可塑性重合体である。

上記架橋性ゴム成分としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体または水素添加ジエン系ゴムが好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体の中でも、エチレンおよび炭素数が3～20の α -オレフィンが更に好ましく、特にメタロセン触媒を用いて製造されたエチレン-炭素数6～12の α -オレフィン共重合体は分子量分布が狭いため好ましい。また水素添加ジエン系ゴムの中でも、ジエン系ゴムの全二重結合の50%以上が水素添加されたランダム水素添加ジエン系ゴムが好ましく、更

にはジエン系ゴムの全二重結合の90%以上が水素添加され、かつ水素添加後の1,2-ビニル結合が5%以下、水素添加後の1,4-結合が5%以下であるランダム水素添加ジエン系ゴムがより好ましい。ここで、ジエン系ゴムに芳香族ビニル単位を含有させることができる。

本発明において、樹脂成分(A)としての上記樹脂混合物におけるPC以外の有機重合体樹脂としてゴム状重合体を用いる場合は、ゴム状重合体のガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが好ましい。ゴム状重合体の T_g が -30°C を越えると本発明の組成物より得られる成形体の耐衝撃性が低下する傾向にある。

このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム、上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレングム、クロロプレングム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム(EPM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、及び上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

上記熱可塑性エラストマーの中でも特に芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部

分が部分的に水素添加またはエポキシ変性されたブロック共重合体等を用いることができる。上記熱可塑性エラストマーをPCに配合することにより、PCを厚肉成形体とした時に衝撃強度が低下するという問題点を解決することができる。その際に更に相溶化剤として前記スチレン系共重合体を配合することにより、卓越した衝撃強度が発現する。

上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単位を形成するために用いる芳香族ビニル単量体の例として、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等を挙げることができる、そのうちスチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記以外の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単位を形成するために用いる共役ジエン単量体の例として、1, 3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS) n 、(但し、 n は1～3の整数)、S(BSB) n 、(但し、 n は1～2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB) n X(但し、 n は3～6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で示され、X部分を結合中心

とする星状（スター状）ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもＳＢの２型、ＳＢＳの３型、ＳＢＳＢの４型のリニアブロック共重合体が好ましい。

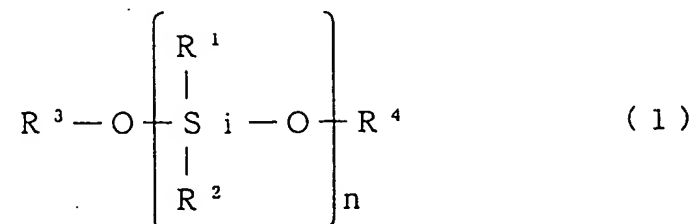
本発明の組成物に特に高度な熔融流動性が要求される場合にＰＣに配合することが好ましい熱可塑性樹脂の例として、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、熱可塑性エポキシ系重合体、ポリアミド等が挙げられる。

（Ａ）成分としての樹脂混合物におけるＰＣ以外の有機重合体樹脂として用いることができる上記熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、イミド樹脂及びエポキシ系重合体が挙げられる。

上記ＰＣ以外の有機重合体樹脂の重量平均分子量は、５０，０００～１，０００，０００であることが好ましく、１００，０００～５００，０００であることが更に好ましい。

本発明において、樹脂成分（Ａ）としての樹脂混合物の特に好ましい例として、ＰＣと上記芳香族ビニル系重合体との混合物が挙げられる。

上記芳香族基含有シリコン化合物（Ｂ）は下記式（１）：



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子あるいは 1 価の $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基を表わし；

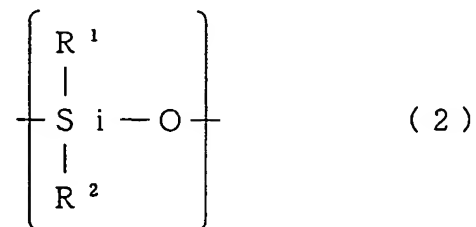
R^3 及び R^4 は各々独立して水素原子あるいは 1 価または 2 価の $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して 2 価の $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 及び R^4 は同時に 2 価であり、かつ、互いに結合して環を形成し；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 つは $C_6 - C_{20}$ の芳香族基を表わし、該芳香族基は R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 の上記定義による価数を有し；そして

n は、数平均 n 値で表して 1 以上である。)

で表される単量体、重合体またはそれらの混合物を包含し、

該 (B) 成分としての上記重合体は、下記式 (2)：



(式中、 R^1 及び R^2 は各々式 (1) において定義した通りである。)

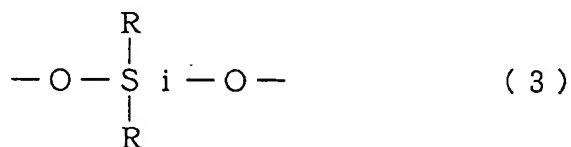
で表わされる複数の繰り返し単位を含有し、該繰り返し単位は同じでも異なってもよく、従って該（Ｂ）成分としての上記重合体は単独重合体または共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体または交互共重合体であり、

該（Ｂ）成分中の該芳香族基の量が、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して５～１００モル％である。

（Ｂ）成分が含むことのできる非芳香族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましく、更にメチル基が好ましい。

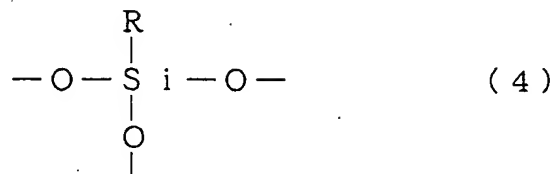
（Ｂ）成分における芳香族基としてはフェニル基が好ましい。

上記（Ｂ）成分は、「シリコーンハンドブック」（日本国、日刊工業新聞社、伊藤邦雄編集（１９９０））に記載の下式（３）で表される２官能性のＤ単位で構成させる直鎖状又は環状の構造を有するシリコーン化合物である。



本発明で（Ｂ）成分として用いるシリコーン化合物は、分岐構造や架橋構造を形成する構成単位を含有しない。（Ｂ）成分が分岐構造や架橋構造を有していると、樹脂成分（Ａ）の難燃性を十分に向上させることができなくなる。分岐構造や架橋構

造を形成する構成単位の例としては、上記「シリコーンハンドブック」に記載の下式（４）で表される３官能性のＴ単位が挙げられる。



本発明の樹脂組成物における上記（Ｂ）成分の量は、上記樹脂成分（Ａ）１００重量部に対して０．１～１００重量部、好ましくは０．１～１０重量部、更に好ましくは１～５重量部である。

上記（Ｂ）成分中の該芳香族基の量は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して５～１００モル％であることが必要であり、好ましくは１０～９０モル％、更に好ましくは２０～９０モル％、最も好ましくは３０～９０モル％である。

上記式（１）中の n は好ましくは１０以上、更に好ましくは１００以上である。

上記（Ｂ）成分として用いる芳香族基含有シリコーン化合物は、ＪＩＳ－Ｋ２４１０に従い２５℃で測定した動粘度が１００センチストークス以上であることが好ましく、更に好ましくは３００センチストークス以上、最も好ましくは１０００センチストークス以上である。動粘度が１００センチストークス未

満では（B）成分が揮発性となり、好ましくない場合がある。

（B）成分の動粘度の上限に関しては特に限定はなく、測定限界（1, 000, 000センチストークス）を越えてガム状になっているものでもよい。

また上記（B）成分として、本発明の要件を満たす複数の異なる芳香族基含有シリコン化合物の混合物を用いることができる。この場合、（B）成分が、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して5モル%～50モル%未満含有するシリコン化合物と、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して50モル%以上含有するシリコン化合物との混合物であることが好ましい。芳香族基を50モル%以上含有する上記シリコン化合物は本発明の優れた効果を得るために非常に有利であるが、比較的高価なものとなってしまう。従って、経済性の観点からは、芳香族基を5モル%～50モル%未満含有する上記シリコン化合物と、芳香族基を50モル%以上含有する上記シリコン化合物とを混合して（B）成分として用いることが好ましい。

本発明の組成物は、更に（C）難燃剤0.001～100重量部を含有していても良い。

難燃剤（C）としては、ケイ素系難燃剤、金属塩系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、無機系難燃剤、繊維状難燃剤、チャー形成剤から選ばれる少なくとも1種の難燃剤を用いることができる。上記の難燃剤（C）のうち、

ケイ素系難燃剤、金属塩系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤及び無機系難燃剤が特に好ましい。

上記ケイ素系難燃剤としては、(B)成分として用いるシリコーン系化合物以外のポリオルガノシロキサン（シリコーン、有機シリケート等）及びシリカ等を用いることができる。

ポリオルガノシロキサンは、性状からオイル、樹脂、ゴムに分類される。本発明でケイ素系難燃剤(C)として用いることができるポリオルガノシロキサンは、上記「シリコーンハンドブック」に記載の構成単位、即ち、単官能の $R_3SiO_{1/2}$ で表されるM単位、上記の2官能のD単位、上記の3官能のT単位、4官能の SiO_2 で表されるQ単位、及びアルコキシ基またはアリーロキシ基を含有した $R(RO)SiO_{2.0}$ で表されるX単位及び $(RO)_2SiO_{3.0}$ で表されるY単位(Rは炭素数1~20の炭化水素)からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位を含み、但し、D単位のみから構成されている場合は、芳香族基の量がR基の全モル量に対して5モル%未満のポリオルガノシロキサンである。このようなポリオルガノシロキサンは、オイル状の分岐構造を含有したポリオルガノシロキサンまたは三次元網状構造を有するシリコーン樹脂である。ゴム状のポリオルガノシロキサンは、高分子量のガム状直鎖状のポリジオルガノシロキサンの加硫体等である。

また、難燃剤(C)として、上記のポリオルガノシロキサンの変性体又は他の物質との複合体を用いても良い。上記の変性

体の例としては、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリル基等で変性した変性ポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記の複合体の例としてはポリカーボネート（PC）－シリコーン共重合体、アクリルゴム－シリコーン複合体等が挙げられる。

上記の難燃剤（C）として用いることができるポリオルガノシロキサンのRとしては炭素数1～20の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基が好ましい。3官能以上の上記構成単位を含むポリオルガノシロキサンの場合には、フェニル基をRの全モル量に対して5～100モル%含有することが好ましい。このようなポリオルガノシロキサンは、PCなどの芳香族系樹脂との相溶性に優れるだけでなく、本発明の組成物の耐水性、熱安定性を向上させる。

上記ケイ素系難燃剤の一つであるシリカは、無定形の二酸化ケイ素である。本発明においては、特にシリカ表面を炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

上記シランカップリング剤の例としては、p－スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β－（3，4エポキシシ

クロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系重合体に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法である。乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

上記難燃剤 (C) としての金属塩系難燃剤としては、有機硫黄化合物金属塩であることが好ましい。有機硫黄化合物金属塩の例としては、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ジフェニル-スルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩が挙げられる。

また、金属塩系難燃剤として、芳香族スルホンイミド金属塩、

あるいは芳香族ビニル系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、スルホン酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合した金属塩含有芳香族有機重合体を用いることができる。上記の金属塩の金属としてはアルカリ金属及びアルカリ土類金属を用いることができる。このような金属塩系難燃剤は、本発明の組成物より得られた成形体の燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。上記の金属塩含有芳香族有機重合体としてはスルホン酸金属塩含有芳香族有機重合体が特に好ましい。スルホン酸金属塩含有芳香族有機重合体を難燃剤（C）として用いると、本発明の組成物より得られた成形体の燃焼時に、スルホン酸金属塩が架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。

前記難燃剤（C）としてのハロゲン系難燃剤の例としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。具体的には、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、臭化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、臭化ビスフェノール系ポリカーボネート、臭化ポリスチレン、臭化架橋ポリスチレン、臭化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドとビスフェノールとの縮合物、含ハロゲンリン酸エステル

及びフッ素系樹脂等を用いることが好ましい。

前記難燃剤（C）としてのリン系難燃剤の例としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。

上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。より具体的な例としては、トリフェニルホスフェート、メチルネオペンチルホスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジホスファイト、メチルネオペンチルホスフォネート、フェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、ジシクロペンチルハイポジホスフェート、ジネオペンチルハイポホスファイト、フェニルピロカテコールホスファイト、エチルピロカテコールホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェートが挙げられる。

ここで、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体、芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、米国特許第5,278,212号記載のヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えば、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体または芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。または、WO96-27637号公報に記載のトリス（ノニルフェニル）ホスフェート等の長鎖アルキ

ル基含有芳香族系リン酸エステル単量体が好ましい。

上記芳香族リン酸エステル縮合体の中では、ビスフェノール A ビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール A ビス（ジクレジルホスフェート）、レゾルシノール ビス（ジフェニルホスフェート）等が好ましい。

又、日本国特開平 5 - 1 0 7 9 号公報等の開示された方法により製造された芳香族リン酸エステル縮合体も有機リン化合物として好ましい。例えば、2, 6 位が置換された単官能フェノールとオキシハロゲン化リンをルイス酸触媒の存在下で反応させ、ジアリールホスホロハライドを得、次いで得られたジアリールホスホロハライドと二官能フェノールをルイス酸触媒の存在下で反応させて得られた芳香族リン酸エステル縮合体は、リン系難燃剤として好適に用いることができる。

上記のリン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

上記リン系難燃剤として用いられる無機系リン酸塩の例とし

ては、ポリリン酸アンモニウムが挙げられる。

上記窒素系難燃剤のとしては、トリアジン系化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、ホスファゼン系化合物及びジアゾ系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

上記トリアジン系化合物の具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン（600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物）、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジンを挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

上記トリアゾール系化合物の具体例としては、トリアゾール、メチルトリアゾール、及びフェニルトリアゾールが挙げられる。

窒素系難燃剤としてのホスファゼン化合物は、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば環状ホスファゼンまたは直鎖状ホスファゼンが挙げられる。ホスファゼンの中でも、芳香族ポリカーボネートとの相溶性の観点から、置換基として芳香族基を含有するホスファゼンが好ましい。また構造的には直鎖状のホスファゼンが好ましい。

上記環状ホスファゼンの具体例としては、プロポキシホスファゼン、フェノキシホスファゼン、アミノホスファゼン、フル

オロアルキルホスファゼン等が挙げられ、直鎖ホスファゼンの具体例として、ポリジフェニルホスファゼン等のポリアリールホスファゼン、ポリジフェノキシホスファゼン等のポリジアリロキシホスファゼン、ポリジアミノホスファゼン、ポリジフルオロアルキルホスファゼン等が挙げられる。これらのホスファゼン化合物はクロロホスファゼンをアルコール類またはフェノール類で置換することにより製造される。

窒素系難燃剤としてのテトラゾール系化合物は、5-フェニルテトラゾール、5,5'-ビステトラゾール2アンモニウム塩、5,5'-ビステトラゾール2アミノグアニジン塩、5,5'-ビステトラゾールピペラジン塩、アゾビステトラゾール2グアニジン塩、アゾビステトラゾール2アミノグアニジン塩等である。

上記ジアゾ系化合物の例としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、及びバリウムアゾジカルボキシレート等が挙げられる。

そして、難燃剤(C)としての無機系難燃剤の例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸

化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、及び炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

難燃剤（C）としての繊維状難燃剤は、火種の滴下防止のために用いられる難燃剤であり、添加時もしくは加工時に繊維状となる。その具体例として、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂等が上げられる。

上記アラミド繊維は、平均直径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ で平均繊維長が $0.1 \sim 10 \text{mm}$ であることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

前記繊維状難燃剤としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ で平均繊維長が $0.1 \sim 10 \text{mm}$ であることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、 400°C の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、また

は硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

前記繊維状難燃剤としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、フッ素系樹脂は、含フッ素モノマーをそれと共重合可能なモノマーと共重合させて得られたものでもよい。

フッ素系樹脂の製造方法は、米国特許第2,393,697号明細書及び米国特許第2,534,058号明細書に開示されている。例えば、テトラフルオロエチレンを水性媒体中で過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等のラジカル開始剤を用いて、7～70 kg/cm²の加圧下、0～200℃の温度で重合し、次いで懸濁液、分散液または乳濁液から凝析または沈殿により、ポリテトラフルオロエチレン粉末を製造することができる。

上記以外にもフッ素系樹脂の製造方法としては、フッ素系樹脂と熱可塑性樹脂と、望まれるならば分散剤とを熔融混練してマスターバッチを作製してから、熱可塑性樹脂、難燃剤と熔融混練する二段プロセス法、またはサイドフィード可能なニゾーンからなる押出機を用い、前段で熱可塑性樹脂とフッ素系樹脂と所望により分散剤を熔融混練し、後段で熔融温度を下げて難

燃剤をフィードし熔融混練する一段プロセス法、またはフッ素系樹脂を含む全成分をメインフィーダーにフィードし熔融混練する一段プロセス法等が挙げられる。ここで、難燃性の観点からマスターバッチを作製する二段プロセス法が好ましい。

難燃剤（C）の一つであるチャー形成剤としてのノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られるフェノールノボラック樹脂であり、その製造方法は、「高分子実験学 5『重縮合と重付加』p. 437～455（共立出版（株））」に記載されている。

ノボラック樹脂の製造に用いられるフェノール類は、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,5-ジメチル-、3,5-ジメチル-、2,3,5-トリメチル-、3,4,5-トリメチル-、*p*-*t*-ブチル-、*p*-*n*-オクチル-、*p*-ステアリル-、*p*-フェニル-、*p*-(2-フェニルエチル)-、*o*-イソプロピル-、*p*-イソプロピル-、*m*-イソプロピル-、*p*-メトキシ-、及び *p*-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、メチル *p*-ヒドロキシベンゾエート、*p*-シアノー、及び *o*-シアノフェノール、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシル *p*-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニ

ルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

ノボラック樹脂の製造に用いられるアルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、*n*-プロパナール、*n*-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチル-*n*-ブタナール、ベンズアルデヒド、*p*-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

本発明の組成物における難燃剤 (C) の量は、樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、好ましくは 0.001 ~ 100 重量部であり、更に好ましくは 1 ~ 50 重量部、更に好ましくは、3 ~ 20 重量部、最も好ましくは、5 ~ 15 重量部である。

本発明の組成物は、更に所望により、(D) 加工助剤を含有してもよい。加工助剤 (D) としては、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、金属石鹸、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも 1 種の離型剤または熔融流動性向上剤を用いることができる。加工助剤 (D) の量は、樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 20 重量部、更に好ましくは、0.5 ~ 10 重量部、最も好ましくは、1 ~ 5 重量部である。

本発明の組成物から得られる成形体が高い耐光性を有するこ

とが要求される場合には、所望により、(E) 耐光性改良剤を本発明の組成物に配合することができる。耐光性改良剤 (E) としては、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。耐光性改良剤 (E) の量は、樹脂成分 (A) 100重量部に対して、好ましくは0.05～20重量部、更に好ましくは、0.1～10重量部、最も好ましくは、1～5重量部である。

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、例えば樹脂成分 (A) と (B) 成分とを混合し押出機で熔融混練する方法、樹脂成分 (A) をまず熔融し、次いで (B) 成分を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、あるいは、樹脂成分 (A) に (B) 成分を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りの樹脂成分 (A) または残りの (B) 成分もしくは他の難燃剤を混練する方法等がある。

本発明の樹脂組成物の製造方法において使用する押出機として、二軸押出機が好ましく、そのシリンダー内径Dに対するスクリュウ長さLの割合 L/D が20～50であり、上記二軸押出機の先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ $3D \sim 10D$ であることが

好ましい。

本発明の樹脂組成物の好ましい一例として、樹脂成分（A）として芳香族ポリカーボネート単独または芳香族ポリカーボネートと芳香族ビニル系樹脂との混合物100重量部、（B）成分として上記の本発明の要件を満たすメチルフェニルシリコンオイル0.1～100重量部、及び難燃剤（C）としてジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩及び／またはホスファゼン化合物0.001～10重量部、及びポリテトラフルオロエチレン0.001～10重量部を含有する樹脂組成物を挙げることができる。この樹脂組成物は、難燃性、連続成形性、成形加工性（熔融流動性）、耐衝撃性、耐熱性のバランス特性が特に優れている。

本発明の樹脂組成物は、例えば上記の各成分を、市販の単軸押出機や二軸押出機などで熔融混練することによって得られるが、所望により、上記した成分に、これ以外の熱安定剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することもできる。

このようにして得られた本発明の組成物は、射出成形機や押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、また得られた成形品の難燃性、耐熱性及び耐衝撃性は優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

尚、実施例、比較例においては、以下の測定法もしくは測定機を用いて種々の測定を行なった。

(1) 難燃性

UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により、自己消火性の評価を行った(1/8インチ試験片)。評価の基準は以下の通りである。

◎ 20秒以内に自己消火

○ 20～40秒以内に自己消火

× 全焼

(2) Izod衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で測定した。(23℃、Vノッチ付き1/4インチ試験片：単位 kg·cm/cm)

(3) Izod衝撃強度の厚み依存性

上記(2)項の測定法で1/8インチ試験片と1/4インチ試験片のIzod衝撃強度を測定し、その比を厚み依存性の指標とした。その比が1に近いほど厚み依存性が少なく、安定した衝撃強度が発現する。

(4) 熔融成形安定性(成形品の品質の安定性)

熔融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続熔融押しを行い、1時間毎に得られた成形品のIzod衝撃強度を測定し、その平均強度に対する変化率(%)から連続生産性の指標である熔融成形安定性(成形品の品質の安定性)を評価した。

(5) メルトフローレート (MFR)

熔融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重10kg、熔融温度260℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

(6) SP値(δ) [溶解性パラメーター (Solubility Parameter)] と平均SP値

SP値は Polymer Engineering and Science、14、(2)、147 (1974) に記載の Fedors 式、及び該文献に纏められている Δe_1 と Δv_1 のデータから算出した。

$$\delta = \{ \Sigma (\Delta e_1) / \Sigma (\Delta v_1) \}^{1/2}$$

[ここで、 Δe_1 は各単位官能基当たりの凝集エネルギー、 Δv_1 は各単位官能基当たりの分子容を示し、 δ の単位は (cal/cm³)^{1/2} である。]

尚、共重合体またはブレンド物のSP値は、加和則が成立すると仮定し、共重合体の場合は単量体ユニット、またはブレンド物の場合は各成分のSP値の重量比の比例配分により算出し、これを平均SP値とした。

(7) 表面外観

JIS-Z-8722に準拠した方法で、黄色度 ΔYI 値

を求め、成形体の表面外観の評価を行った（ $\Delta Y I$ 値が小さいほど黄色度が小さく、外観が良好であることを示す）。

（８）耐光性

耐光性試験は、耐光性試験機として米国 ATLAS Electric Devices Co. 製 ATLAS CI35W Weatherometer を用い、J I S K 7 1 0 2 に基づいた方法で行なった。照射条件としては、試験機内部温度 5 5 °C、湿度 5 5 %、雨無し、キセノン光（波長 3 4 0 n m エネルギー 0 . 3 0 W / m²）3 0 0 時間照射とした。日本国スガ試験機（株）製 S M カラーコンピューター型式 S M - 3 を用い、L . a . b . 法により試験前後での成形体の色差 ΔE をもとめて、色調変化を評価した。色調変化が小さいほど、耐光性が高い。

実施例及び比較例で用いる各成分は以下の通りである。

（イ）芳香族基含有シリコン化合物（Ｂ）及び難燃剤（Ｃ）としてのケイ素系難燃剤

「シリコンハンドブック」〔日本国、日刊工業新聞社 伊藤邦雄編集（１９９０）〕の第１７章 シリコン製造法に従って表１～７に示す上記Ｄ単位及び／又はＴ単位を有するシリコン化合物を製造した。

なお、比較例において用いた（Ｂ）成分には、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の（Ｂ）成分についての要件を満足しないものがあるが、便宜上、これらの成分も（Ｂ）成分

に分類した。

(ロ) 重合体

(1) 芳香族ポリカーボネート

市販のビスフェノールA型ポリカーボネート(日本国、住友ダウ(株)製;商品名:カリバー13)(以下、PCと称する)を用いた。

(2) ゴム変性ポリスチレン(HIPS)

市販のゴム変性ポリスチレン(ポリブタジエン/ポリスチレン重量比:10/90)(日本国、旭化成工業(株)製;商品名:スタイロン)(以下、HIPSと称する)]を用いた。

(3) ABS樹脂(ABS)

市販のABS樹脂(アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン重量比:24/20/56)(日本国、旭化成工業(株)製;商品名:スタイラックABS)(以下、ABSと称する)を用いた。

(4) スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)

市販のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(日本国、旭化成工業(株)製;商品名:タフテック)(以下、SEBSと称する)を用いた。

(5) 無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(以下、m-SEBS)

市販の無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチ

レンースチレン共重合体（日本国、旭化成工業（株）製；商品名：タフテック）（以下、m-SEBSと称する）を用いた。

（6）スチレンーブタジエン共重合体（SB）

市販のスチレンーブタジエン共重合体（日本国、旭化成工業（株）製；商品名：タフブレン）（以下、SBと称する）を用いた。

（7）エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（ESB）

市販のエポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（日本国、ダイセル化学工業（株）製；商品名：エポフレンド）（以下、ESBと称する）を用いた。

（8）シンジオタクチックスチレン系重合体

融点270℃、重量平均分子量 32万のシンジオタクチックポリスチレン（SPSと称する）を用いた。

（9）ポリフェニレンエーテル（PPE）

市販のポリフェニレンエーテル（日本国、旭化成工業（株）製；商品名：ザイロン）（以下、PPEと称する）を用いた。

（10）ポリプロピレン（PP）

市販のポリプロピレン（日本国、日本ポリケム（株）製）（以下、PPと称する）を用いた。

（11）エチレンーオクテン共重合体（EO）を用いた。

市販のエチレンーオクテン共重合体（米国、デュポン

ダウエラストマー社製；商品名：エンゲージ）（以下、E Oと称する）を用いた。

（12）アクリロニトリル－スチレン共重合体（A S）

A）共重合組成分布を有するスチレン系共重合体（A S－1）

以下の方法で製造したスチレン系共重合体を相溶化剤として用いた。

アクリロニトリル3.4重量部、スチレン81.6重量部、エチルベンゼン15重量部、及び開始剤として、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.03重量部の混合液を0.7リットル／時間の速度で、攪拌機付の直列3段式プラグフロー型反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数100rpm、126℃、第2段は20rpm、135℃、第3段は10rpm、147℃で重合を行なった。引き続きこの重合液を230℃の脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ランダム共重合体を得た（以下、A S－1と称す）。得られた共重合体をWO 95-35346記載の方法で分析した。その結果、共重合体の単量体成分の比率は、アクリロニトリル単位6重量%、スチレン単位94重量%であり、平均SP値は10.75であった（単量体成分の比率は赤外吸収スペクトル法による）。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を測定したところ、アクリロニトリル単位は0～12重量%であ

り、共重合体分子の最大SP値は11.0であり、最小SP値は10.5であり、 Δ SP値は0.5であった。

B) 共重合組成の比較的均一な共重合体 (AS-2)

以下の方法で製造した共重合体を相溶化剤として用いた。

上記AS-1の製造において、反応機を完全混合型反応機に変更すること以外同一の実験を繰り返した。得られた共重合体を分析した結果、共重合体の単量体成分の比率が、アクリロニトリル単位6重量%、スチレン単位94重量%であった(赤外吸収スペクトル法による)。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を測定したところ、共重合体分子の最大SP値は11.0であり、最小SP値は10.8であり、 Δ SP値は0.2であった。

(13) EO-PP架橋体 (TPV)

EOとPPとの混合物(重量比:50/50)100重量部に有機過酸化物0.5重量部とジビニルベンゼン1重量部を加えて二軸押出機で押出すことにより製造した、動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレン(以下、TPVと称する)を用いた。

(14) ポリブチレンテレフタレート (PBT)

市販のポリブチレンテレフタレート(日本国、東レ(株)製)(以下、PBTと称する)を用いた。

(15) エポキシ系重合体 (EP)

市販の熱可塑性非ハロゲン置換エポキシ系重合体（日本国、旭チバ（株）製（以下、EPと称する）を用いた。

（16）ポリアミド系重合体

市販のポリアミド樹脂（東レ（株）製；商品名 ポリアミド6）（以下、PAと称す）を用いた。

（ハ）非ケイ素系難燃剤

（1）有機スルホン酸金属塩

A）市販のジフェニルースルホン3-スルホン酸カリウム（日本国、UCB日本（株）製）（以下、KSSと称する）を用いた。

B）市販のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム（日本国、大日本インキ工業（株）製）（以下、FBKと称する）を用いた。

（2）1,3-フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）（FP）

市販の、レゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル（日本国、大八化学工業（株）製；商品名：CR733S）（以下、FPと称する）を用いた。

（3）ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）

市販のポリテトラフルオロエチレン（重量平均分子量：1,000,000）（日本国、ダイキン工業（株）製）（以下、PTFEと称する）を用いた。

（4）メラミンシアヌレート（MC）

市販のメラミンシアヌレート（日本国、日産化学（株）製）（以下、MCと称する）を用いた。

（5）ホスファゼン

A）直鎖状ホスファゼン

ポリジフェノキシホスファゼン（融点：110℃）（以下、PPPと称する）を用いた。

B）環状ホスファゼン

ヘキサキス（アクロイルエトキシ）ホスファゼン（以下、HAPと称する）を用いた。

（6）テトラゾール

市販の5,5'-ビステトラゾールピペラジン塩（日本国東洋化成工業（株）製）（以下、BPPと称する）を用いた。

実施例1～9、比較例1～11

ヘンシェルミキサーで、表1記載に記載の組成で組成物の各成分を混合し、引き続きバレル中央部に注入口を有した二軸押出機（40mmφ、L/D=47）を用いて、280℃の温度条件で10時間連続熔融押出を行った。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリューを用いた。

このようにして得られた組成物から以下の条件でシリンダー設定温度270℃、金型温度60℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。結果を表1及び2に示す。

表1及び2により、芳香族ポリカーボネートと珪素系化合物の樹脂組成物において、珪素系化合物であるシリコンの中でもT単位を有する分岐または架橋シリコン樹脂よりも、D単位のみからなり、かつ芳香族基を5モル%以上含有する直鎖状シリコンを(B)成分として用いる本発明の樹脂組成物は、卓越した難燃性を有するのみならず、優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性(成形品の品質安定性)を有し且つ機械的特性、耐光性及び外観に優れる成形品の製造に用いることができることが分かる。一方、芳香族ポリカーボネートの代わりにポリフェニレンエーテルを用いても、本願の組成物において発現する、難燃性、耐光性の向上効果は確認されないことが判明した。

実施例10～57

樹脂組成物を表3～6記載のように変えた以外は、実施例1と同様にして組成物を作製し、評価を行った。結果を表3～6に示す。

表1より、難燃剤(C)として金属塩、リン系、窒素系、珪素系、無機系、フッ素系難燃剤から選ばれる難燃剤を更に本発明の組成物に配合すると難燃性が一層向上することが分かる。

またPCに、ゴム状重合体を配合することにより、衝撃強度が飛躍的に向上し、一方、PBT等のポリエステルまたは熱可塑性エポキシ系重合体またはポリアミドを配合することにより、

熔融流動性が飛躍的に向上することが分かる。

実施例 58 ～ 69

組成物の組成を表 7 記載のように変えた以外は、実施例 1 と同様に組成物を作製し、評価を行った。結果を表 7 に示す。

表 7 より、本発明の組成物の (B) 成分の要件を満たす限り、芳香族基を 5 モル % ～ 50 モル % 未満含有するシリコン化合物と、該芳香族基を 50 モル % 以上含有するシリコン化合物との様々な比率の混合物を (B) 成分として用いても、本発明の様々な優れた効果が発現することが分かる。

表 1 ～ 7 における略称の意味は次の通り。

P C : 芳香族ポリカーボネート ;

P P E : ポリフェニレンエーテル ;

H I P S : ゴム変性ポリスチレン ;

A B S : A B S 樹脂 ;

S E B S : スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 ;

m-S E B S : 無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 ;

S B : スチレン-ブタジエン共重合体 ;

E S B : エポキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体 ;

S P S : シンジオタクチックスチレン系重合体 ;

PP : ポリプロピレン ;

EO : エチレン-オクテン共重合体 ;

AS-1 と AS-2 : アクリロニトリル-スチレン共重合体 ;

TPV : EO-PP 架橋体 ;

PBT : ポリブチレンテレフタレート ;

EP : エポキシ樹脂 ;

KSS : ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム ;

FBK : パーフルオロブタンスルホン酸カリウム ;

FP : 1,3-フェニレン ビス(ジフェニルホスフェート) ;

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン ;

MC : メラミンシアヌレート ;

PPP : ポリジフェノキシホスファゼン ;

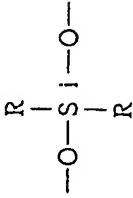
HAP : ヘキサキス(アクロイルエトキシ)ホスファゼン ;

BPP : 5,5'-ビステトラゾールピペラジン塩

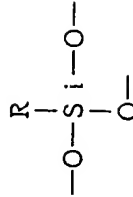
表1

	実施例			比較例					
	1	2		1	2	3	4	5	6
組成物	9・2			100	92		0	0	
(A) PC	8			0	8		0	8	
(B) 量	100/0			—	100/0	50/50	—	100/0	50/50
D単位/T単位 (モル比)	25/75			5/95	3/97	25/75	—	25/75	25/75
フェニル/メチル (モル比)				無					
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無									
重量比	PPE			—					
難燃性 ²⁾	◎	◎		×	×	×	×	○	○
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	15	12		15	7	5	7	5	3
外観 : 黄色度 ΔYI	2	2		3	3	3	43	44	45
耐光性 色差ΔE	2	2		3	3	5	20	22	25
押出安定性:70℃の変化率(%)	5	7		5	29	33	9	18	40

1) D単位:



T単位:



2) 難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
○ 20～40秒以内に自己消火
× 全焼

上記1)と2)は表2～7についても同じ。

表 2

	実 施 例							比 較 例						
	3	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11		
組 成 物	(A) PC													
重 量 比	(B) 量													
	90													
	10													
	100/0													
D単位／T単位 (モル比) 1)														
フェニル／メチル (モル比)	10/90	40/60	60/40	70/30	90/10	100/0	100/0	60/40	100/0	0/100	50/50	80/20		
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無	無							有						
難燃性 ²⁾	無							無						
	○	◎	◎	◎	○	○	◎	×	×	×	×	×		
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	10	12	13	14	16	18	12	2	3	4	6	8		
外観：黄色度 ΔYI	2	2	2	3	3	3	2	2	3	3	3	5		
耐光性 色差ΔE	2	2	2	3	3	3	2	2	4	4	5	6		
押出安定性:アイソットの変化率(%)	7	5	5	5	4	4	4	55	63	43	35	31		

表 3

		実 施 例																	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21						
(A) 量		95																	
組 成 物	重 量 比	P C		PC/ABS 90/10	PC/ABS 90/10	PC/ABS 90/10	PC/HIPS 90/10	PC/HIPS 90/10	PC/HIPS/ AS-1= 90/5/5	PC/HIPS/ AS-2= 90/5/5	PC/HIPS/ PPE= 90/5/5	PC/HIPS/ PPE/AS-1 =90/4/ =90/4	PC/HIPS/ PPE/AS-1 =90/4/ =90/4	98					
(B) 量		5														2			
D単位/T単位(重量比)		100/0																	
D単位/T単位(重量比)		50/50																	
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無		無																	
(C)		0	1 (KSS)	0	1 (KSS)	5 (FP)	0	1 (KSS)	1 (KSS)	1 (KSS)	0	0	0						
難燃性 ²⁾		○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎						
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		15	14	41	40	38	9	8	42	10	8	38	42						
外観 : 黄色度 ΔYI		2	2	2	3	3	3	2	2	2	3	3	2						
耐光性 : 色差ΔE		2	2	2	3	3	3	2	2	2	4	4	3						
押出安定性:70℃の変化率(%)		6	5	5	6	4	6	7	4	5	4	5	4						

表 4

実施例													
(A) 量	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
組成物重量比	93												
	P C	PC/SEBS 90/10	PC/ESB 90/10	PC/TPV 90/10	PC/TPV SEBS = 90/5/5	PC/TPV/ SEBS-1=90 /4/3/3	PC/SPS 90/10	PC/SPS/ PPE = 85/10/5	PC/SPS/ PPE/AS-1 =80/10/ 5/5	PC/SPS/ PPE/AS-1 /SEBS=75 /10/5/5/ 5	PC/TPV 90/10		
	7												
	100/0												
(B) 量	50/50												
	無												
	R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無												
(C)	0												
難燃性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	12	45	41	23	32	46	10	25	35	44	22	26	
外観 : 黄色度 ΔYI	2	2	3	2	2	2	2	3	3	3	2	2	
耐光性 色差ΔE	2	2	3	2	2	2	2	4	4	4	2	2	
押出安定性:710° ットの変化率(%)	6	6	4	7	6	5	6	7	5	3	5	3	

表 5

実 施 例											
		3 4	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3
(A) 量		9 8									
組 成 物	P C	PC/ m-SEBS 95/5	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/4/1	PC/ m-SEBS 95/5	PC/ m-SEBS AS-1 95/4/1	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/5	PC/ m-SEBS 95/5	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/4/1	PC/ m-SEBS 95/5	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/4/1	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/4/1
	重 量 比	2									
(B) 量		1									
D単位／T単位 (モル比) 1)		1 0 0 / 0									
フェニル／メチル (モル比)		5 0 / 5 0									
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無		無									
(C)		0									
耐燃性 ²⁾ アイソット衝撃強度の厚み依存性＊ 外観 色度 ΔYI 耐光性 色差ΔE 押出安定性:アイソットの変化率(%)	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3.1	1.9	1.2	2.0	1.5	1.9	1.3	1.8	1.2	1.3	1.0
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	6	4	3	5	4	5	4	6	5	5	4

* 成形体の1/8" インチ厚みのアイソット衝撃強度と1/4" のそれとの比が1に近いほど厚み依存性が少なく、安定した衝撃強度が発現する。

表6

		実施例														
		44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	
(A) 量		93														
(B) 量		7														
D単位／T単位 (モル比) 1)		PC／PBT=95／5														
フェニル／メチル (モル比)		PC／EP=95／5														
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無		100／0														
		25／75														
(C)		無														
		—	0.5 BPP	0.5 PPP	0.5 HAP	—	0.5 KSS	0.5/0.5 KSS/PPP	0.5/0.5 KSS/PPP =KSS/PPP/PTFE	—	0.5 KSS	0.5/0.5 KSS/PPP	0.5/0.5 KSS/PPP =KSS/PPP/PTFE	—	0.5 KSS	
難燃性 ²⁾		○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	
流動性 MFR (g/10分)		45	43	47	48	80	82	83	82	110	112	115	114	105	110	
外観 : 黄色度 ΔYI		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
耐光性 色差ΔE		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
押出安定性:747 ³⁾ の変化率(%)		5	3	6	7	8	7	7	9	9	8	8	10	8	7	

表7

		実 施 例														
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69			
(A) 量		90														
組 成 物 重 量 比		PC												PC/TPV 90/10	PC/ m-SEBS/ AS-1 95/4/1	
	(B-1) 量	10	8	5	2	0	10	8	5	2	0				5	
	D単位/T単位 (wt比)	100/0														
	フェニル/チル (wt比)	80/20														
	R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無	無														
(B-2) 量	0	2	5	8	10	0	2	5	8	10				5		
D単位/T単位 (wt比)	100/0															
フェニル/チル (wt比)	10/90															
R ³ とR ⁴ に由来のメトキシ基の有無	無															
(C)	0														0.5/0.5 KSS/PTFE	0.5/0.5 FBK/PTFE
可燃性 ²⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	13	12	12	12	10	12	11	11	11	11	9	22	26			
外観 : 黄色度 ΔYI	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
耐光性 色差ΔE	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
押出安定性:70℃の变化率(%)	4	4	5	5	9	5	6	6	6	6	10	5	3			

産業上の利用可能性

本発明によれば、卓越した難燃性を有するのみならず、優れた熔融流動性及び熔融成形時の安定性（成形品の品質安定性）を有し且つ機械的特性、耐光性及び外観に優れる成形品の製造に有利に用いることができる芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が得られる。従って、本発明の樹脂組成物を用いて得られた難燃材料は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC（plain paper copier）、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR（電子式金銭登録機）（electronic cash register）、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED（light-emitting diode）、バリコン、AC（alternating current）アダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インストルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガー

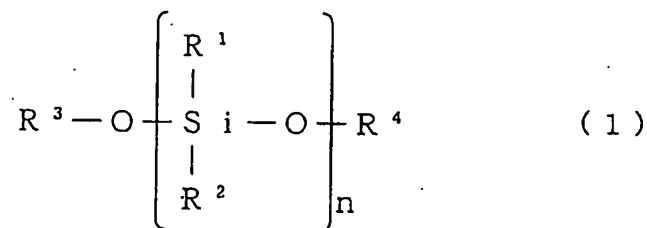
ニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、
コネクタシフトテープ等の自動車材料等にきわめて好適である。
したがって、本発明がこれらの産業分野に果たす役割は大きい。

請 求 の 範 囲

1. (A) 芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリカーボネートとそれ以外の少なくとも1種の有機重合体樹脂との樹脂混合物から選ばれ、該樹脂混合物の芳香族ポリカーボネート含量が50重量%以上である樹脂成分100重量部と、

(B)直鎖状または環状の芳香族基含有シリコン化合物0.1～100重量部、
とを含み、

該芳香族基含有シリコン化合物 (B) は下記式 (1) :



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子あるいは1価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表わし；

R^3 及び R^4 は各々独立して水素原子あるいは1価または2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表す場合、 R^3 及び R^4 は同時に2価であり、かつ、互いに結合

して環を形成し；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つは C_6

— C_{20} の芳香族基を表わし、該芳香族基は R^1 、

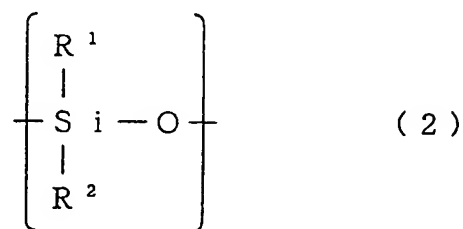
R^2 、 R^3 または R^4 の上記定義による価数を有

し；そして

n は、数平均 n 値で表して1以上である。）

で表される単量体、重合体またはそれらの混合物を包含し、

該（B）成分としての上記重合体は、下記式（2）：



（式中、 R^1 及び R^2 は各々式（1）におい

て定義した通りである。）

で表わされる複数の繰返し単位を含有し、該繰返し単位は同じでも異なってもよく、従って該（B）成分としての上記重合体は単独重合体または共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体または交互共重合体であり、

該（B）成分中の該芳香族基の量が、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して5～100モル%である、

ことを特徴とする芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

2. (B)成分が、JIS-K2410に従い25℃で測定して100センチストークス以上の動粘度を示す請求項1に記載の樹脂組成物。

3. (B)成分が、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して5モル%～50モル%未満含有するシリコーン化合物と、該芳香族基を R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して50モル%以上含有するシリコーン化合物との混合物である請求項1または2に記載の樹脂組成物。

4. 更に(C)難燃剤0.001～100重量部を含有する請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

5. 難燃剤(C)が金属塩系難燃剤、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ケイ素系難燃剤、無機系難燃剤及びフッ素系難燃剤から選ばれる少なくとも1種の難燃剤である請求項4に記載の樹脂組成物。

6. 該金属塩系難燃剤が有機硫黄化合物金属塩である請求項5に記載の樹脂組成物。

7. 該有機硫黄化合物金属塩が有機スルホン酸金属塩である請

求項 6 に記載の樹脂組成物。

8. 該金属塩系難燃剤がスルホン酸金属塩含有芳香族有機重合体である請求項 5 に記載の樹脂組成物。

9. 該窒素系難燃剤がトリアジン系化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、ホスファゼン系化合物及びジアゾ系化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の樹脂組成物。

10. 樹脂成分 (A) が芳香族ポリカーボネートと、芳香族ビニル系重合体、オレフィン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体及びエポキシ系重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機重合体樹脂との樹脂混合物である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L69/00, C08K5/42, C08K5/3492, C08K5/3472, C08K5/5399, C08K5/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L69/00, C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	WO, 99-28387, A (Sumitomo Dow Ltd., NEC Corporation), 10 June, 1999 (10.06.99), comparison examples 16,17,18 & JP, 11-217494, A	1,2,4-6
X	US, 4390651, A (General Electric Company), 28 June, 1983 (28.06.83), Claims & JP, 51-55399, A & DE, 2539569, A1 & CA, 1084519, A1 & FR, 2284630, A1	1,2
X	JP, 9-87504, A (Teijin Chem. Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims; Columns 10, 24 (Family: none)	1,2,4,10
Y	JP, 11-1574, A (CHISSO CORPORATION), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; Column 28 (Family: none)	5-9
Y	JP, 9-111109, A (Mitsubishi Eng. Plast. K.K.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; Column 22 (Family: none)	3
		5,9
		5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2000 (21.04.00)

Date of mailing of the international search report
02 May, 2000 (02.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-306265, A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims (Family: none)	5-7
Y	JP, 6-100785, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12.04.94), Claims; Columns 11, 36 (Family: none)	5,9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00681

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00, C08K5/42, C08K5/3492, C08K5/3472, C08K5/5399, C08K5/23

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00, C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	WO, 99-28387, A (住友ダウ株式会社, 日本電気株式会社) 10. 6月. 1999 (10. 06. 99), 比較例16, 17, 18 & JP, 11-217494, A	1, 2, 4-6
X	US, 4390651, A (General Electric Company) 28. 6月. 1983 (28. 06. 83), Claims & JP, 51-55399, A & DE, 2539569, A1 & CA, 1084519, A1 & FR, 2284630, A1	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油科 壮一

4 J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 9-87504, A (帝人化成株式会社) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97), 特許請求の範囲, 第10欄, 第24欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 10 5-9 3
Y	J P, 11-1574, A (チッソ株式会社) 6. 1月. 1999 (06. 01. 99), 特許請求の範囲, 第28欄 (ファミリーなし)	5, 9
Y	J P, 9-111109, A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 28. 4月. 1997 (28. 04. 97), 特許請求の範囲, 第22欄 (ファミリーなし)	5-8
Y	J P, 6-306265, A (出光石油化学株式会社) 1. 11月. 1994 (01. 11. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-7
Y	J P, 6-100785, A (旭化成工業株式会社) 12. 4月. 1994 (12. 04. 94), 特許請求の範囲, 第11欄, 第36欄 (ファミリーなし)	5, 9